

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-87362

(43)【公開日】

平成9年(1997)3月31日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成9年(1997)3月31日

## Technical

(54)【発明の名称】

樹脂組成物及びその硬化物

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 59/20 NHW

59/56 NJD

NJE

59/62 NJF

59/68 NKL

【FI】

C08G 59/20 NHW

59/56 NJD

NJE

59/62 NJF

59/68 NKL

【請求項の数】

2

【出願形態】

FD

【全頁数】

12

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9- 87362

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) March 31 \*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) March 31 \*

(54) [Title of Invention]

RESIN COMPOSITION AND ITS CURED PRODUCT

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 59/20 NHW

59/56 NJD

NJE

59/62 NJF

59/68 NKL

[FI]

C08G 59/20 NHW

59/56 NJD

NJE

59/62 NJF

59/68 NKL

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

12

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平7-266193

Japan Patent Application Hei 7- 266193

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成7年(1995)9月21日

1995 (1995) September 21\*

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000004086

000004086

【氏名又は名称】

[Name]

日本化薬株式会社

NIPPON KAYAKU CO. LTD. (DB 69-054-7468)

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

Tokyo Chiyoda-ku Fujimi 1-11-2

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

横島 実

Yokoshima \*

【住所又は居所】

[Address]

茨城県取手市井野2291

Ibaraki Prefecture Toride City Ino 2291

**Abstract**

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

残膜率、耐熱性に優れた樹脂組成物及びその硬化物を提供すること。

Offer resin composition and its cured product which are superior in residual film ratio , heat resistance .

【構成】

[Constitution]

不飽和カルボン酸(a)とエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物(b)と他のラジカル重合性化合物(c)との共重合体(A)、フェノール性化合物(B)、特定のメラミン類(C)および光酸発生剤として機能する特定のオニウム塩類(D)を含有することを特徴とする樹脂組成物及びその硬化物。

resin composition and its cured product , which designate that specific onium salts (D )which functions unsaturated carboxylic acid (a ) with radical polymerizable compound which contains epoxy group (b ) with other radical polymerizable compound (c ) with copolymer (A ), phenolic compound (B ), thespecific melamine (C ) and as photo acid generator is contained as feature

**Claims**

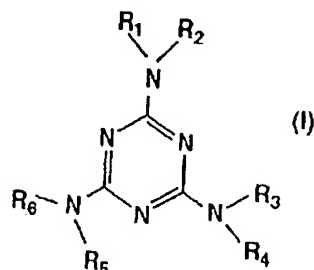
【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

## 【請求項 1】

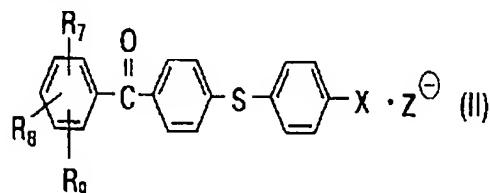
不飽和カルボン酸(a)とエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物(b)と他のラジカル重合性化合物(c)との共重合物(A)、フェノール性化合物(B)、下記一般式(I)で表されるメラミン類(C)

## 【化 1】



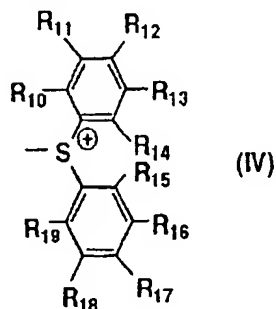
(式中、 $R_1 \sim R_6$  は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または基- $\text{CH}_2\text{OR}$  を示し、 $R$  は水素原子または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  のアルキル基を示す。)および一般式(II)又は(III)で表される光酸発生剤として機能するオニウム塩類(D)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

## 【化 2】



{式中、 $X$  は式(IV)で示される基を示し、 $R_7 \sim R_9$  は各々}

## 【化 3】



水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、シアノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$  の脂肪族基及びエステル

## [Claim 1]

unsaturated carboxylic acid (a) with radical polymerizable compound which contains epoxy group (b) with other radical polymerizable compound (c) with copolymer (A), phenolic compound (B), melamine which are displayed with below-mentioned General Formula (I) (C)

## [Chemical Formula 1]

resin composition, which designates that onium salts (D) which functions (In Formula,  $R_{1 \sim 6}$  identical or different, shows hydrogen atom or group  $-\text{CH}_2\text{OR}$  respectively, the R shows alkyl group of hydrogen atom or  $\text{C}_{1 \sim 6}$ .) and as photo acid generator which is displayed with General Formula (II) or (III) is contained as a feature

## [Chemical Formula 2]

{In Formula, X to show group which is shown with the Formula (IV), as for  $R_{7 \sim 9}$  each}

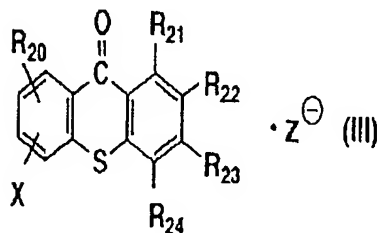
## [Chemical Formula 3]

( $R_{10 \sim 19}$  in Formula in structure of each hydrogen atom, halogen atom, nitro atom, alkoxy

基から選択された基であり(式中  $R_{10} \sim R_{19}$  は、各々水素原子、ハロゲン原子、ニトロ原子、アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{20}$  の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有していても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基のいずれかから選択された基を示す。)Z は  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、p-トルエンスルホナート、またはトリフルオロメタンスルホナートを示す。

}

【化 4】



(式中 X および Z は、式(II)中の X 及び Z と同一であり、 $R_{20} \sim R_{24}$  は、それぞれ水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_{15}$  の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、エステル基及びフェニル基から選択された基を示す。)

【請求項 2】

請求項 1 記載の樹脂組成物の硬化物

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

詳しくは、紫外線、電子線、X 線などの放射線に感応する半導体集積回路、LCD 用 TFT 回路または回路作成用のマスクを作成するためのネガ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

キノンジアジド化合物とノボラック樹脂とを組み合わせたポジ型レジストは、高解像度のパターンを与えるので、集積回路の製造において多く

group,  $C_1 \sim C_{20}$ , shows basis which is selected from any of aliphatic group, phenyl group, phenoxy group, thio phenoxy group which is good having possessed hydroxy group, ether group, ester group, (meth) acryloyl group, epoxy group or allyl group. ) Z shows  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $SbF_6$ ,  $AsF_6$ , p-toluene sulfonate, or trifluoromethane sulfonate in basis which is selected from aliphatic group and ester group of hydrogen atom, halogen atom, nitro group, alkoxy group, cyano group,  $C_1 \sim C_{15}$ .

}

[Chemical Formula 4]

(As for X and Z in Formula, being same as X and Z in the Formula (II), as for  $R_{20} \sim R_{24}$ , it shows basis which is selected from aliphatic group, halogen atom, nitro group, alkoxy group, ester group and phenyl group of respective hydrogen atom, hydroxy group,  $C_1 \sim C_{15}$ .)

[Claim 2]

cured product of resin composition which is stated in Claim 1

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention regards radiation-sensitive resin composition and its cured product.

Details regard preferred radiation-sensitive resin composition as negative type resist in order to draw up TFT circuit for semiconductor integrated circuit, LCD or mask for circuit compilation which responds to the ultraviolet light, electron beam, X-ray or other radiation.

【0002】

[Prior Art]

Because positive resist which combines quinone diazide compound and novolak resin gives the pattern of high contrast, it is used mainly at time of producing the integrated

用いられている。

近年半導体産業の分野では、高集積化の進行とともにパターンが微細化し、高解像度なレジストの開発が盛んに行なわれている。

しかしながら、実際の製造プロセスにおいて、サブミクロン以下の解像度が要求される加工工程の割合は、全体の 10~20%程度であり、残りの大部分を占めるラフ工程で要求される解像度は数ミクロンから数十ミクロンのオーダーである。

これらラフ工程で使用するレジストには、高解像度であるよりも、むしろ高感度であることが強く要求される。

さらにラフ工程では、下地基板のエッチング工程も、大量バッチ処理が可能なウェットエッチング方式で行なう場合が多くなるため、リアクティブイオンエッチング方式の場合に要求されるドライエッチング耐性よりは、むしろ基板との密着性やエッチャントに侵されない耐薬品性が重要となる。

加えて、ラフ工程で使用するレジストには、イオンインプラ工程などの高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。

キノニアジド化合物とノボラック樹脂とを組み合わせたポリ型レジストは、解像度およびリアクティブイオンエッチング耐性という点においては優れた点があるが、感度、基板との密着性、耐熱性という点においては、しばしばその性能不足が指摘されている。

【0003】

このような状況はまた、近年急速な発展を見るに至った液晶ディスプレイ(LCD)産業の分野にもあてはまる。

液晶ディスプレイの中でも、とりわけ薄膜トランジスタ(TFT)を 1 画素ごとに組み込んだアクティブマトリックス(AM)型の LCD は、その応答速度の早さから CRT に変わる次世代表示デバイスの本命とみなされており、画面の大幅面積化が着々と進行している。

AM-LCD の TFT のデザインルールは数ミクロン程度であり、製造にあたってはラフ工程用レジストが有する解像度で十分対応が可能であるが、半導体の製造に比べてさらに大型の基板を使用する関係上、キノニアジド化合物とノボラック樹脂とを組み合わせたポジ型レジストを用いる限りにおいては、前述した感度、基板との密着性、耐熱性などの問題がさらに顕著になって

circuit .

Recently with field of semiconductor industry , with advance of trend to high integration the pattern does narrowing , high contrast development of resist is done actively.

But, as for ratio of fabrication process where resolution of submicron or less is required in actual production process , with 10 - 20% extent of entirety , as for the resolution which is required with [rafu ] step which occupies remaining major portion it is a order of several tens of micrometers from several micrometers .

It is required to resist which is used with these [rafu ] step , strongly that it is a high sensitivity rather it is a high contrast with in comparison.

Furthermore with [rafu ] step , etching step of substrate , because when it does with wet etching system where large scale batch processing is possible it becomes many, when it is a reactive ion etching system , rather adhesion of substrate and chemical resistance which is not damaged in etchant become more important than as for dry etching resistance which is required.

In addition, heat resistance which it can withstand [ion in pure ] step or other high temperature heating is required to resist which is used with [rafu ] step .

poly type resist which combines quinones azide compound and novolak resin at the point, resolution and reactive ion etching resistance is a point which is superior, often, but performance insufficiency is pointed out at point which is said of sensitivity , substrate adhesion , heat resistance .

[0003]

In addition as for condition a this way, recently looking at quick development it is applicable to also field of liquid crystal display (LCD ) industry which reaches point of.

Especially LCD of active matrix (AM ) type which installs thin film transistor \* (TFT ) every pixel response speed is quick even in liquid crystal display , it is regarded the favorite of next generation display device which changes to empty CRT , surface area enlarging of screen is advancing steadily.

design rule of TFT of AM-LCD with several micrometers extent , fully correspondence is possible with resolution which [rafu ] process resist has at time of production, but if, furthermore with respect to the relationship which uses substrate of large type , positive resist which combines quino diazide compound and novolak resin is used in comparison with the production of semiconductor regarding, adhesion , heat resistance or other problem of sensitivity , substrate

くる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、感放射線性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

本発明の他の目的は、感度、残膜率、耐熱性、基板との密着性に優れたネガ型レジスト用感放射線性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

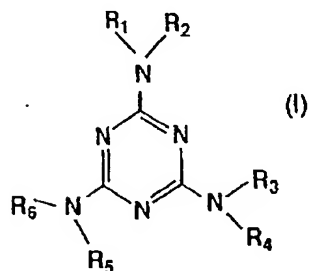
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、不飽和カルボン酸(a)とエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物(b)と他のラジカル重合性化合物(c)との共重合物(A)、フェノール性化合物(B)、一般式(1)で表されるメラミン類(C)および

【0006】

【化 5】

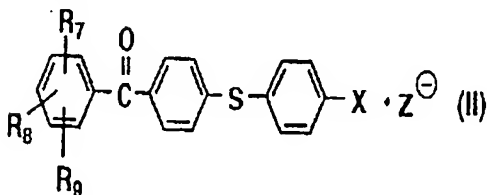


【0007】

(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または基-CH<sub>2</sub> OR を示し、R は水素原子または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルキル基を示す。)一般式(II)又は(III)で表される光酸発生剤として機能するオニウム塩類(D)を含有することを特徴とする樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0008】

【化 6】



which you mention earlier furthermore becomes remarkable.

【0004】

[Problems to be Solved by the Invention]

objective of this invention is to offer radiation-sensitive resin composition and its cured product .

Other objective of this invention is radiation-sensitive resin composition for negative type resist which is superior in adhesion of sensitivity , residual film ratio , heat resistance , substrate and to offer its cured product .

【0005】

[Means to Solve the Problems]

As for this invention, unsaturated carboxylic acid (a) with radical polymerizable compound which contains epoxy group (b) with other radical polymerizable compound (c) with copolymer (A) , phenolic compound (B) , melamine which are displayed with General Formula (1) (C) and

【0006】

[Chemical Formula 5]

【0007】

It regards resin composition and its cured product which designate that onium salts (D) which functions as photo acid generator which is displayed with (In Formula, R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> identical or different , shows hydrogen atom or group -CH<sub>2</sub> OR respectively, the R shows alkyl group of hydrogen atom or C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> . ) General Formula (II) or (III) is owned in part as feature.

【0008】

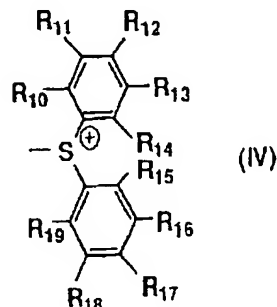
[Chemical Formula 6]

【0009】

{式中 X は、式(IV)で示される基を示し、R<sub>7</sub> ~R<sub>9</sub> は各々}

【0010】

【化 7】



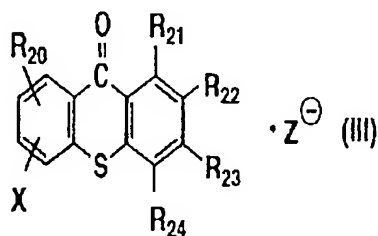
【0011】

水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、シアノ基、C<sub>1</sub> ~C<sub>15</sub> の脂肪族基及びエステル基から選択された基を示し(式中、R<sub>10</sub>~R<sub>19</sub> は、各々水素原子、ハロゲン原子、ニトロ原子、アルコキシ基、C<sub>1</sub> ~C<sub>20</sub> の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有していても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基のいずれかから選択された基を示す。)Z は BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、p-トルエンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナートを示す。

}

【0012】

【化 8】



【0013】

(式中、X 及び Z は、式(II)中の X 及び Z は同一であり、R<sub>20</sub>~R<sub>24</sub> は、それぞれ水素原子、水酸基、C<sub>1</sub> ~C<sub>15</sub> の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、エステル基及びフェニル基から選択された基を示す。)

【0009】

{X in Formula to show group which is shown with Formula (IV), as for R<sub>7</sub> ~R<sub>9</sub> each}

【0010】

[Chemical Formula 7]

【0011】

Basis which is selected from aliphatic group and ester group of hydrogen atom, halogen atom, nitro group, alkoxy group, cyano group, C<sub>1</sub> ~C<sub>15</sub> is shown and (In Formula, R<sub>10</sub>~R<sub>19</sub> in structure of each hydrogen atom, halogen atom, nitro atom, alkoxy group, C<sub>1</sub> ~C<sub>20</sub>, shows basis which is selected from any of aliphatic group, phenyl group, phenoxy group, thio phenoxy group which is good having possessed hydroxy group, ether group, ester group, (meth) acryloyl group, epoxy group or allyl group.) Z shows BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, p- toluene sulfonate, trifluoromethane sulfonate.

}

【0012】

[Chemical Formula 8]

【0013】

(In Formula, as for X and Z, as for X and Z in Formula (II) beingsame, as for R<sub>20</sub>~R<sub>24</sub>, it shows basis which is selected from aliphatic group, halogen atom, nitro group, alkoxy group, ester group and phenyl group of respective hydrogen atom, hydroxy group,

【0014】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の構成成分について記述する。

## 1.(A)成分(以下、「共重合体」という。)

本発明に用いられる共重合体は、アルカリ水溶液に可溶で、しかも加熱することによって架橋することが可能な共重合体である。

共重合体は、不飽和カルボン酸(a)とエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物(b)とを、他のラジカル重合性化合物(c)とともに溶媒中でラジカル共重合することにより得られる。

不飽和カルボン酸(a)としては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、o-,m-,p-ビニル安息香酸などを挙げることができる。

好ましくは、メタクリル酸、アクリル酸を挙げることができる。

これらの不飽和カルボン酸は、1 種または 2 種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

共重合体中に占める不飽和カルボン酸部分の割合は、好ましくは 5~50 重量%、さらに好ましくは 10~40 重量%である。

不飽和カルボン酸が 5 重量%未満であると、得られた共重合体がアルカリ水溶液に溶解しにくくなるので、感度の低下や現像性の悪化をもたらす、50 重量%を超えると、共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎて、未露光部の残膜率の低下を引き起こす。

【0015】

エポキシ基を含有するラジカル重合性化合物(b)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -n-プロピルグリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -n-ブチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチル-6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジリエーテル、ビニルグリシジリエーテルなどを挙げることができる。

好ましくはグリシジル(メタ)アクリレート、ビニルグリシジリエーテルを挙げることができる。

これらのエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物は、1 種または 2 種以上を適宜組み合わせ

C&lt;sub&gt;1&lt;/sub&gt;~C&lt;sub&gt;15&lt;/sub&gt;.)

【0014】

## [Embodiment of the Invention]

You describe below, concerning ingredient of this invention .

## 1. (A ) component (Below, "copolymer " with you say. )

copolymer which is used for this invention , in aqueous alkali solution crosslinking is the copolymer whose it is possible to do, by fact that furthermore it heats with soluble .

copolymer is acquired unsaturated carboxylic acid (a ) with radical polymerizable compound (b ) which contains epoxy group , with other radical polymerizable compound (c ) radical by copolymerizing in the solvent .

unsaturated carboxylic acid (a ) as, for example methacrylic acid , acrylic acid , maleic acid , itaconic acid , 1, 4-cyclohexene dicarboxylic acid , o-, m-, p- vinyl benzoic acid etc can be listed.

preferably , methacrylic acid , acrylic acid can be listed.

As needed combining one, two or more kinds , you can use these unsaturated carboxylic acid .

Ratio of unsaturated carboxylic acid portion which is occupied in copolymer preferably 5~50weight % , furthermore is preferably 10~40weight %.

When unsaturated carboxylic acid is under 5 weight % , because copolymer which is acquired becomes difficult to melt in aqueous alkali solution , decrease of sensitivity and deterioration of developing behavior are brought, when it exceeds 50 weight % , the solubility for aqueous alkali solution of copolymer becoming too high, decrease of the residual film ratio of unexposed part is caused.

【0015】

glycidyl (meth ) acrylate , ; al -ethyl glycidyl (meth ) acrylate , ; al -n- propyl glycidyl (meth ) acrylate , ; al -n- butyl glycidyl (meth ) acrylate , 3, 4- epoxy butyl (meth ) acrylate , ; al -ethyl -6, 7-epoxy heptyl to be able list (meth ) acrylate , allyl glycidyl ether , vinyl glycidyl ether etc, radical polymerizable compound which contains epoxy group (b ) as.

preferably glycidyl (meth ) acrylate , vinyl glycidyl ether can be listed.

As needed combining one, two or more kinds , you can use radical polymerizable compound which contains these epoxy



せて使用することができる。

共重合体中に占めるエポキシ基を含有するラジカル重合性化合物の割合は、好ましくは 5~70 重量%、さらに好ましくは 10~50 重量%である。

エポキシ基を含有するラジカル重合性化合物が 5 重量%未満であると、組成物から得られるパターンの耐熱性が十分なものとならず、70 重量%を超えると、共重合体の保存安定性が悪くなる。

【0016】

次に、他のラジカル重合性化合物(c)について説明する。

通常、不飽和カルボン酸と、エポキシ基を含有するラジカル重合性化合物とを二成分系でラジカル重合を行なうと、重合反応中にカルボキシ基とエポキシ基とが反応してゲル化する。

そこで共重合体を得るためには、第三成分として他のラジカル重合性化合物を共重合してゲル化を抑制する必要がある。

このような目的を有する他のラジカル重合性化合物(c)としては、例えば、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、スチレン、 $\alpha$ -, o-, m-, p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ドデシル、ジシクロペンタニル、イソボロニル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、ジシクロヘキシル、アダマンチル、アリル、プロパギル、フェニル、ナフチル、アントラセニル、シクロペンチル、フリル、クレシル、1,1,1-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ-n-プロピル、パーフルオロ-i-プロピル、トリフェニルメチルエステル、(メタ)アクリル酸のアミド、(メタ)アクリル酸の N,N-ジメチルアミド、アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

好ましくは、スチレン、ブタジエン、p-tert-ブトキシスチレン、(メタ)アクリル酸 tert-ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステルなどを挙げることができる。

これらのラジカル重合性化合物は、1 種または 2 種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

group .

Ratio of radical polymerizable compound which contains epoxy group which is occupied in the copolymer preferably 5~70weight %, furthermore is preferably 10~50weight %.

When radical polymerizable compound which contains epoxy group is under 5 weight %, heat resistance of pattern which is acquired from composition does not become sufficient ones, when it exceeds 70 weight %, storage stability of copolymer becomes bad.

[0016]

Next, you explain concerning other radical polymerizable compound (c).

Usually, when radical polymerizable compound which contains unsaturated carboxylic acid and epoxy group the radical polymerization is done with two-component system, carboxyl and epoxy group reacting in the polymerization reaction, gelation it does.

In order to obtain copolymer, copolymerizing other radical polymerizable compound as the third component, it is necessary to control gelation then.

for example butadiene, 2, 3- dimethyl butadiene, isoprene or other olefins, styrene, al-, N, N- dimethylamido, acrylonitrile, acrolein, methacrylonitrile, vinyl chloride, vinylidene chloride, N- vinyl pyrrolidone, vinyl acetate etc of amide, (meth) acrylic acid of methyl, ethyl, n- propyl, i-propyl, n- butyl, s-butyl, t- butyl, 2- ethylhexyl, lauryl, dodecyl, dicyclo pentanyl, isobornyl, cyclohexyl, 2- methyl cyclohexyl, dicyclohexyl, adamantyl, allyl, propargyl, phenyl, naphthyl, anthracenyl, cyclopentyl, furil, cresyl, 1, 1, 1- trifluoroethyl, perfluoro ethyl, perfluoro -n- propyl, perfluoro -i-propyl, triphenyl methyl ester, (meth) acrylic acid of o-, m-, p- methylstyrene, p- methoxy styrene, p- t butoxy styrene, chloromethyl styrene, (meth) acrylic acid can be listed other radical polymerizable compound which possesses objective a this way (c) as.

preferably, styrene, butadiene, p- t- butoxy styrene, tert-butyl (meth) acrylate ester, dicyclopentenyl (meth) acrylate ester, benzyl (meth) acrylate ester etc can be listed.

As needed combining one, two or more kinds, you can use these radical polymerizable compound.

共重合体中に占める他のラジカル重合性化合物に相当する部分の割合は、好ましくは 10~70 重量%、さらに好ましくは 20~60 重量%である。

他のラジカル重合性化合物の割合が 10 重量%未満であると、重合反応中にゲル化が起こりやすくなり、70 重量%を超えると、アルカリ水溶液に対する共重合体 I の溶解性が低下したり、組成物の耐熱性が劣化したりする。

#### [0017]

共重合体を製造する際に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、またはテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、DMF、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート類などが挙げられる。

これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料 100 重量部当たり、20~1000 重量部である。

#### [0018]

重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-メチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化化合物、過酸化水素を挙げることができる。

共重合体(A)は、前記(a)、(b)、(c)成分及び前記重合開始剤を溶媒に溶解し、N<sub>2</sub> ガス気流中で 60~100 deg C で加熱反応することにより合成することができる。

#### [0019]

本発明において使用される共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常、2,000~100,000、好ましくは 5,000~50,000 である。

平均分子量が 2000 未満ではパターン形状、残膜率、現像性、耐熱性が劣化し、100,000 を超えるとパターン形状、現像性が悪化し、特に感度が悪化する。

#### [0020]

Ratio of portion which is suitable to other radical polymerizable compound which is occupied in copolymer preferably 10~70weight %, furthermore is preferably 20~60weight %.

When ratio of other radical polymerizable compound is under 10 weight %, gelation becomes easy to happen in polymerization reaction, when it exceeds 70 weight %, solubility of copolymer I for aqueous alkali solution decreases, heat resistance of composition deteriorates.

#### [0017]

When producing copolymer, for example methanol, ethanol, propanol, butanol or other alcohols, or tetrahydrofuran, dioxane or other cyclic ether, benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons, DMF, N-methyl pyrrolidone or other aprotic polar solvent, ethylacetate, butyl acetate or other acetic acid esters, diethylene glycol dimethyl ether or other glycol ether and the methyl cellosolve acetate or other cellosolve acetate etc are listed as solvent which is used.

amount used of these reaction medium, usually, is reaction starting material per 100 parts by weight, 20~1000parts by weight.

#### [0018]

As polymerization initiator, for example 2, 2'-azobisisobutyronitrile, 2, 2'-azobis (2 and 4-methyl valeronitrile), 2 and 2'-azobis (4-methoxy-2, 4-dimethyl valeronitrile) or other azo compound, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, t-butyl peroxy pivalate, 1, 1-bis (t-butyl peroxy) cyclohexane or other organic peroxide, hydrogen peroxide can be listed.

copolymer (A), description above (a), (b), component (c) and can melt the aforementioned polymerization initiator in solvent, can synthesize in N<sub>2</sub> gas stream by the heated reaction doing with 60 - 100 deg C.

#### [0019]

Regarding to this invention, use \* average molecular weight based on polystyrene of copolymer, usually, 2,000- 100,000, is preferably 5, 000~50, 000.

average molecular weight deteriorates under 2000 pattern, residual film ratio, developing behavior, heat resistance, when it exceeds 100,000, pattern, developing behavior deteriorates, especially sensitivity deteriorates.

#### [0020]

## フェノール性化合物(B)

本発明の組成物に使用されるフェノール性化合物としては、

例えば、

フェノール、

o-,m-,p-クレゾール、

フェノールノボラック、

クレゾールノボラック、

ヒドロキノン、

カテコール、

レゾルシノール、

ピロガロール、

没食子酸、

フロログリシノール、

ビスフェノール A、

P、

S、

F、

AF、

メチレンビスフェノール、

4,4' -エチリデンビスフェノール、

4,4' -シクロヘキシリデンビスフェノール、

4,4' -(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、

4,4' -(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、

4,4' -(1-メチルエチリデン)ビス[2-(2-プロペニル)フェノール]、

4,4' -オキシビスフェノール、

4,4' 4' ' -エチリジントリス[2-メチルフェノール]、

4,4' -[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、

4,4' -(3,4-ジオールベンジリデン)ビス[2,6-ジメチルフェノール]、

4,4' -[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、

4,4' -[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、

## phenolic compound (B )

As phenolic compound which is used for composition of this invention ,

for example

phenol ,

o-, m-, p- cresol ,

phenol novolak ,

cresol novolak ,

hydroquinone ,

catechol ,

resorcinol ,

pyrogallol ,

gallic acid ,

fluoroglycinol ,

bisphenol A ,

P,

S,

F,

AF,

methylene bisphenol ,

4 and 4 '-ethylidene bisphenol ,

4 and 4 '-cyclohexylidene bisphenol ,

4 and 4 '-(1 -phenyl ethylidene ) bisphenol ,

4 and 4 '-(1 -phenyl ethylidene ) bisphenol ,

4 and 4 '-(1 -methyl ethylidene ) bis {2 - (2 -propenyl ) phenol } ,

4 and 4 '-oxy bisphenol ,

4 and 4 ' 4 " -ethylidene tris {2 -methyl phenol } ,

4 and 4 ' - { (4 -hydroxyphenyl ) methylene } bis {2 -methyl phenol } ,

4 and 4 '-(3 and 4 -diol benzilidene ) bis {2 and 6 -dimethyl phenol } ,

4 and 4 ' - { (3 and 4 -dihydroxy phenyl ) methylene } bis {2 -methyl phenol } ,

4 and 4 ' - { (4 -hydroxyphenyl ) methylene } bis {2 and 6 -dimethyl phenol } ,

2,2' -[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、

4,4' -[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4' -[(2-ヒドロキシフェノール)メチレン]ビス[2,4,6-トリメチルフェノール]、4,4' 4' ' ,4' ' ' -(1,2-エタンジリデン)テトラキス[2-メチルフェノール]、4,4' ,4' ' ,4' ' ' -(1,4-フェニレンジメチリジン)テトラキス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4' -イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4' [(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4' -(フェニルメチレン)ビス[2-フルオロフェノール]、4,4' -(4-フルオロフェニル)メチレン]ビスフェノール]、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(2,3,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、4,4' -[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2' ,4,4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2' -テトラヒドロキシ-4' -メチルベンゾフェノン、2,3,4,4' -テトラヒドロキシ-3' -メトキシベンゾフェノン、2,3,4,2' ,6' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3' ,4' ,5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられ、好ましくは、ビスフェノール A、P、S、F、AF、4,4' -(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、4' -[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール A、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタンなどを挙げることができる。

これらは単独で、または 2 種以上混合して用いられる。

#### [0021]

フェノール性化合物の添加量は、共重合体 100 重量部に対して、通常 5~200 重量部、好ましくは 20~100 重量部である。

この添加量が 5 重量部未満のときは、フェノール性化合物とメラミン類との架橋が不十分となるため、現像時の膨潤が激しくなり、パターンニングが困難である。

2 and 2' - { (2 -hydroxyphenyl ) methylene } bis { 3 and 5 -dimethyl phenol } ,

4 and 4' - { 3 -hydroxyphenyl ) methylene } bis { 2 and 6 -dimethyl phenol } , 4 and 4' - { (2 -hydroxy phenol ) methylene } bis { 2, 4 and 6 -trimethyl phenol } , 4 and 4' 4 " , 4 "' -(1 and 2 - [etanjiriden ] ) tetrakis { 2 -methyl phenol } , 4 , 4 ' and 4 " , 4 "' -(1 and 4 -phenylene dimethylidene ) tetrakis (2 and 6 -dimethyl phenol ) , 4 and 4' -isopropylidene bis { 2 -fluoro phenol } , 4 and 4' { (4 -fluorophenyl ) methylene } bis { 2 -fluoro phenol } , 4 and 4' - (phenyl methylene ) bis { 2 -fluoro phenol } , 4 and 4' - { (4 -fluorophenyl ) methylene } [bisufeenoru ] , bis (2 and 4 -dihydroxy phenyl ) methane , bis (p- hydroxyphenyl ) methane , tri (p- hydroxyphenyl ) methane , 1, 1, 1- tri (p- hydroxyphenyl ) ethane , 2, 2- bis (2, 3 and 4 -dihydroxy phenyl ) propane , 1, 1, 3- tris (2 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl ) - 3 -phenyl propane , 4 , 4\* - { 1 - { 4 - { 1 - { 4 -hydroxyphenyl } - 1 -methylethyl } phenyl } ethylidene } bisphenol , bis (2 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl ) - you can list 2 -hydroxyphenyl methane , 2, 3, 4- trihydroxy benzophenone , 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone , 2, 2\* , 4 , 4\*-tetrahydroxy benzophenone , 2, 3, 4, 3\*-tetrahydroxy benzophenone , 2, 3, 4, 4\*-tetrahydroxy benzophenone , 2, 3, 4, 2\*-tetrahydroxy -4\*-methyl benzophenone , 2, 3, 4, 4\*-tetrahydroxy -3\*-methoxybenzophenone , 2, 3, 4, 2\* , 6\*-pentahydroxy benzophenone , 2, 4, 6, 3\* , 4\* , 5\*-hexahydroxybenzophenone , etc preferably , bisphenol A , P, S, F, AF, 4 , 4\* - (1 -phenyl ethylidene ) [bisufufenooru ] , 1, 1 and 3 -tris (2 and 5 -dimethyl -4- hydroxyphenyl ) - 3 -phenyl propane , 4\* - can list { 1 - { 4 - { 1 - { 4 -hydroxyphenyl } - 1 -methylethyl } phenyl } ethylidene } bisphenol A , 1, 1, 1- tri (p- hydroxyphenyl ) ethane etc.

These are used with alone , or 2 kinds or more mixing.

#### [0021]

addition quantity of phenolic compound is usually 5 - 200 parts by weight , preferably 20~100parts by weight vis-a-vis copolymer 100parts by weight .

When this addition quantity is under 5 parts by weight , because crosslinking of phenolic compound and melamine becomes insufficient , swelling when developing becomesextreme, patterning is difficult.

一方、200 重量部を超える場合は、フィルムとしての皮膜性が保てなくなる。

【0022】

一般式(I)で表わされるメラミン類(C)(以下、「メラミン類」という。)

メラミン類としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化メラミンおよびそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミンおよびそのアルキル化体などを挙げることができる。

これらメラミン類の添加量は、共重合体 100 重量部に対して、1~100 重量部、好ましくは 5~50 重量部である。

添加量が 1 重量部未満のときは系の架橋が不十分で、パターンニングが困難となる。

また、100 重量部を超えると組成全体のアルカリ溶解性が高くなりすぎるため、現像後の残膜率が低下するという問題が起こる。

【0023】

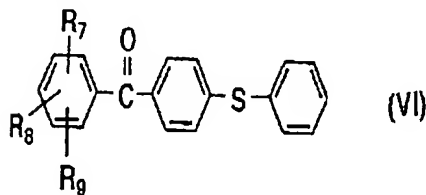
オニウム塩類(D)としては、例えば、一般式(II)又は一般式(III)で表されるオニウム塩類を挙げることができる。

一般式(II)又は一般式(III)で表されるオニウム塩類は、以下の方法により合成することができる。

例えば、一般式(V)で表される化合物又は一般式(VI)で表される化合物

【0024】

【化 9】



【0025】

(式中、R<sub>7</sub>~R<sub>9</sub> は、一般式(II)中の R<sub>7</sub>~R<sub>9</sub> と同一のものを示す)

On one hand, when it exceeds 200 parts by weight, film property as film stops being able to maintain.

【0022】

melamine which are displayed with General Formula (I) (C) (Below, "melamine" with you say.)

As melamine, for example hexa methylol melamine, hexa butyrol melamine, portion methylolated melamine and its alkylated compound, tetra methylol benzoguanamine, partially methylolated benzoguanamine and its alkylated compound etc can be listed.

addition quantity of these melamine is 1 - 100 parts by weight, preferably 5~50parts by weight vis-a-vis copolymer 100parts by weight.

When addition quantity is under 1 part by weight, crosslinking of system being insufficient, patterning becomes difficult.

In addition, when it exceeds 100 parts by weight, because alkali solubility of composition entirety becomes too high, problem that happens residual film ratio after developing decreases.

【0023】

onium salts (D) as, for example General Formula (I I) or onium salts which is displayed with the general formula (III) can be listed.

General Formula (I I) or it can synthesize onium salts which is displayed with general formula (III), with method below.

compound which is displayed with for example General Formula (V) or compound which is displayed with General Formula (VI)

【0024】

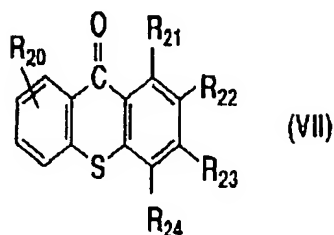
[Chemical Formula 9]

【0025】

(In Formula, R<sub>7</sub>~R<sub>9</sub> shows same ones as R<sub>7</sub>~R<sub>9</sub> in General Formula (II).)

[0026]

[化 10]



[0027]

(式中、 $R_{20} \sim R_{24}$  は一般式(III)中の  $R_{20} \sim R_{24}$  と同一のものを示す)と置換または非置換ジフェニルスルホキンド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法(以下 1)法という)、2)相当する置換及び非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後、置換基を変換、導入する方法(以下 2)法という)のいずれかにより合成することができる。

先ず 1)法を具体的に説明する。

式(II)又は式(III)で表されるスルホニウム塩類は、式(V)又は式(VI)で表される化合物と置換または非置換ジフェニルスルホキンド化合物(例えば、ジフェニルスルホキンド、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキンド、2,2'-ジフルオロジフェニルスルホキンド、3,3'-ジフルオロジフェニルスルホキンド、4,2'-ジフルオロジフェニルスルホキンド、4,4'-ジブロムジフェニルスルホキンド、4,4'-ジクロロジフェニルスルホキンド、2,2',4,4'-テトラクロロジフェニルスルホキンド、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキンド、4,4'-ジエチルジフェニルスルホキンド、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキンド、4-メチルチオジフェニルスルホキンド、4-フェニルチオジフェニルスルホキンド等)を公知の方法、例えば脱水剤(例えば、五酸化リン、濃硫酸、無水酢酸等)及び溶媒として、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等を用いた中で、常温 $\sim 100$  deg C で縮合反応を行ない、次いで、これらの反応液を式(3)又は(4)(例えば、 $\text{NaSbF}_6$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaSbF}_5 \cdot \text{OH}$ 、 $\text{KSbF}_6$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{KSbF}_5 \cdot \text{OH}$  等)の水溶液に滴下し、スルホニウム塩を得ることができる。

[0028]

一般式(5)で表される化合物は、ジフェニルスルフィドと芳香族モノカルボン酸とを反応させて得

[0026]

[Chemical Formula 10]

[0027]

(In Formula,  $R_{20} \sim R_{24}$  shows same ones as  $R_{20} \sim R_{24}$  in general formula (III).) With substituted or unsubstituted biphenyl sulfoxide compound is called method (Below 1) method which utilizes the production reaction of sulfonium salt of public knowledge), 2) beforehand to synthesize the sulfonium salt of substituted and unsubstituted which is suitable, after that, it converts and it can synthesize you call method (Below 2) method which introduces the substituent) with any.

First 1) Law is explained concretely.

Formula (II) or sulfonium salt which are displayed with Formula (III), while using methane sulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid etc Formula (V) or compound and substituted or unsubstituted biphenyl sulfoxide compound (for example biphenyl sulfoxide, 4,4'-difluoro biphenyl sulfoxide, 2,2'-difluoro biphenyl sulfoxide, 3,3'-difluoro biphenyl sulfoxide, 4,4'-dibromo biphenyl sulfoxide, 4,4'-dichloro biphenyl sulfoxide, 2,2',4,4'-tetrachloro biphenyl sulfoxide, 4,4'-dimethyl biphenyl sulfoxide, 4,4'-diethyl biphenyl sulfoxide, 4,4'-dimethoxy biphenyl sulfoxide, 4-methylthio biphenyl sulfoxide, 4-phenylthio biphenyl sulfoxide etc) which are displayed with Formula (VI) known method, for example drying agent (for example phosphorus pentoxide, concentrated sulfuric acid, acetic anhydride etc) and as solvent, it does condensation reaction with ambient temperature  $\sim 100$  deg C, next, these reaction mixture Formula (3) or can dripto aqueous solution of (4) (for example  $\text{NaSbF}_6$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaAsF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaSbF}_5 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{KSbF}_6$ ,  $\text{KPF}_6$ ,  $\text{KAsF}_6$ ,  $\text{KSbF}_5 \cdot \text{OH}$  etc), can acquire sulfonium salt.

[0028]

compound which is displayed with general formula (5), reacting, can acquire diphenylsulfide and aromatic mono

ることができる。

反応溶媒としては、アルキルスルホン酸(例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸)に無水リン酸を溶解した溶液が好ましい。

反応温度は、常温~130 deg C が好ましい。

反応時間は、0.5~15 時間が好ましい。

ジフェニルスルフィドと芳香族モノカルボン酸の使用割合は、ジフェニルスルフィド 1 モルに対して芳香族モノカルボン酸約 1 モルを使用するのが好ましい。

【0029】

芳香族モノカルボン酸の具体例としては、例えば、安息香酸、o-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、p-メチル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、p-エチル安息香酸、p-ターシャリ-ブチル安息香酸、o-メチルカルボニルオキシ安息香酸、p-メチルオキシカルボニル安息香酸、o-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸、o-フルオロ安息香酸、m-フルオロ安息香酸、2,4-ジフルオロ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸、p-フェニル安息香酸、ナフタレン-2-カルボン酸、p-フェニルチオ安息香酸、o-シアノ安息香酸、p-シアノ安息香酸、p-メチルチオ安息香酸等を挙げることができる。

一般式(VI)で表される化合物の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ヒドロキシ-3,4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、3-メトキシチオキサントン、4-メトキシチオキサントン、1-メチル-4-ヒドロキシチオキサントン、1-メチル-4-クロロチオキサントン、1,2-ジメチル-4-クロロチオキサントン、1,3-ジメチル-4-クロロチオキサントン、2,3,4-トリメチルチオキサントン、3-ニトロチオキサントン、3-エトキシチオキサントン、1,3,4-トリメチル-2-オキシカルボニルメチルチオキサントン、2-オキシカルボニルメチル-4-メチルチオキサントン、2-フェニルチオキサントン、1-カルボニルオキシメチルチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-ニトロチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-エトキシチオキサントン等を挙げることができる。

【0030】

2)法を具体的に説明すると、1)法で合成したス

carboxylic acid .

As reaction solvent , solution which melts phosphoric acid anhydride in alkyl sulfonic acid (for example methane sulfonic acid , ethane sulfonic acid ) is desirable.

As for reaction temperature , ambient temperature ~130 deg C is desirable.

As for reaction time , 0.5 - 15 hours are desirable.

As for portion used of diphenylsulfide and aromatic mono carboxylic acid , it is desirable to use aromatic mono carboxylic acid approximately 1 mole vis-a-vis diphenylsulfide 1mole .

【0029】

As embodiment of aromatic mono carboxylic acid , for example benzoic acid , o-methyl benzoic acid , m-methyl benzoic acid , p- methyl benzoic acid , 3, 5-dimethyl benzoic acid , p- ethyl benzoic acid , p- tertiary butyl benzoic acid , o-methyl carbonyl oxy benzoic acid , p- methyl oxycarbonyl benzoic acid , o-chloro benzoic acid , m-chloro benzoic acid , p- chloro benzoic acid , 2, 4- dichloro benzoic acid , o-fluorobenzoic acid , m-fluorobenzoic acid , 2, 4- difluoro benzoic acid , p- methoxy benzoic acid , o-benzoyl benzoic acid , p- phenyl benzoic acid , naphthalene -2- carboxylic acid , p- phenylthio benzoic acid , o-cyano benzoic acid , p- cyano benzoic acid , p- methylthio benzoic acid etc can be listed.

2 and 4 -diethyl thioxanthone , 2, 4- dipropyl thioxanthone , 2- isopropyl thioxanthone , 4- isopropyl thioxanthone , 2- chloro thioxanthone , 1- chloro -4- propoxy thioxanthone , 2- hydroxy -3, 4- dimethyl thioxanthone , 1- methoxy thioxanthone , 2- methoxy thioxanthone , 3- methoxy thioxanthone , 4- methoxy thioxanthone , 1- methyl -4- hydroxy thioxanthone , 1- methyl -4- chloro thioxanthone , 1, 2- dimethyl -4- chloro thioxanthone , 1, 3- dimethyl -4- chloro thioxanthone , 2, 3, 4- trimethyl thioxanthone , 3- nitro thioxanthone , 3- ethoxy thioxanthone , 1, 3, 4- trimethyl -2- oxycarbonyl methylthioxanthone , 2- oxycarbonyl methyl -4- methylthioxanthone , 2- phenylthio xanthone , 1- carbonyl oxy methylthioxanthone , 1- carbonyl oxy ethyl -3- nitro thioxanthone , 1- carbonyl oxy ethyl -3- ethoxy thioxanthone etc can be listed as embodiment of compound which is displayed with General Formula (VI) .

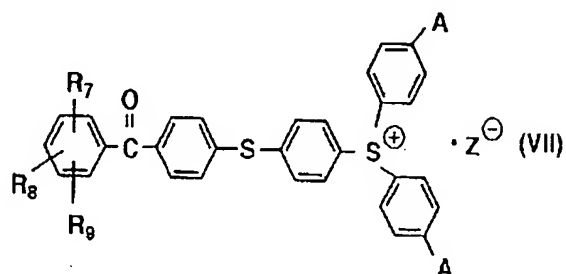
【0030】

2) When law is explained concretely, 1) sulfonium salt , for

ルホニウム塩、例えば式(VII)又は式(VIII)

【0031】

【化 11】

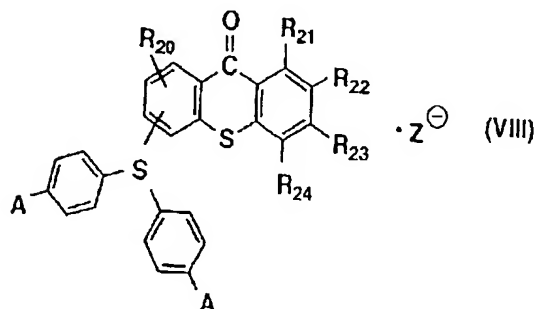


【0032】

(式中、 $R_7 \sim R_9$  及び  $Z$  は式(II)中の  $R_7 \sim R_9$  及び  $Z$  と同一で、 $A$  はハロゲン原子を示す)

【0033】

【化 12】



【0034】

(式中、 $R_{20} \sim R_{24}$  及び  $Z$  は式(III)中の  $R_{20} \sim R_{24}$  及び  $Z$  と同一、 $A$  はハロゲン原子を示す。)で示される化合物等の公知の方法、例えば、塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又はポリアルコール類、例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリールアルコール等を室温 $\sim 150$  deg C で必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば

【0035】

example Formula which is synthesized with law (VII) or Formula (VIII)

【0031】

[Chemical Formula 11]

【0032】

(In Formula, as for  $R_{7 \sim 9}$  and  $Z$  being same as the  $R_{7 \sim 9}$  and  $Z$  in Formula (II), as for  $A$  it shows the halogen atom.)

【0033】

[Chemical Formula 12]

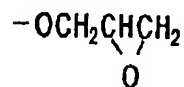
【0034】

Under existing of compound or other known method, for example basic compound (for example sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium carbonate etc) which is shown with (In Formula, as for  $R_{20 \sim 24}$  and  $Z$  same as  $R_{20 \sim 24}$  and  $Z$  in Formula (III), as for  $A$  halogen atom is shown.) by such as mono or poly alcohols, for example methanol, ethanol, carbitol, ethyleneglycol, polyethylene glycol, propylene glycol, glycerine, trimethylolpropane, 1,4-butanediol, glycidol, 2-hydroxyethyl (meth) acrylate, 2-hydroxypropyl (meth) acrylate, allyl alcohol of large excess under existing of according to need, dimethyl sulfoxide or other organic solvent reacting with room temperature  $\sim 150$  deg C, halide section of aforementioned halide compound for example

【0035】



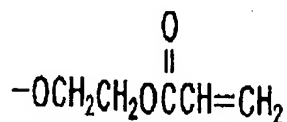
【化 13】



[Chemical Formula 13]

【0036】

【化 14】

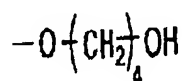


[0036]

[Chemical Formula 14]

【0037】

【化 15】



[0037]

[Chemical Formula 15]

【0038】

等の置換基に変換されたスルホニウム塩類を得ることができる。

このようにして得られたスルホニウム塩類の具体例としては、例えば

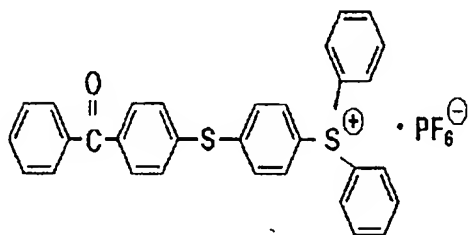
[0038]

sulfonium salt which are converted to or other substituent can be acquired.

As embodiment of sulfonium salt which it acquires this way, for example

【0039】

【化 16】

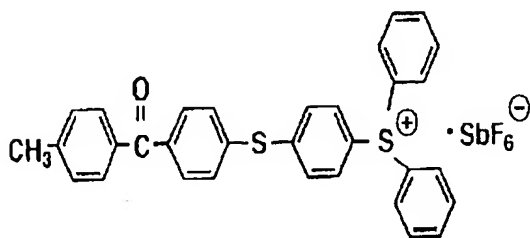


[0039]

[Chemical Formula 16]

【0040】

【化 17】



[0040]

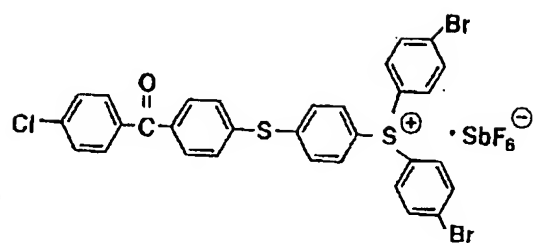
[Chemical Formula 17]

【0041】

【化 18】

[0041]

[Chemical Formula 18]

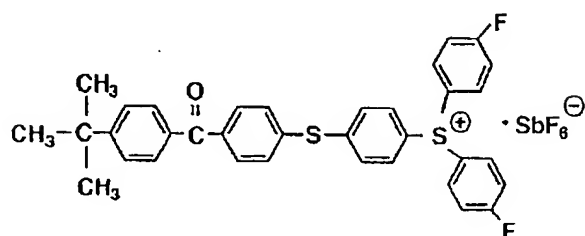


[0042]

[化 19]

[0042]

[Chemical Formula 19]

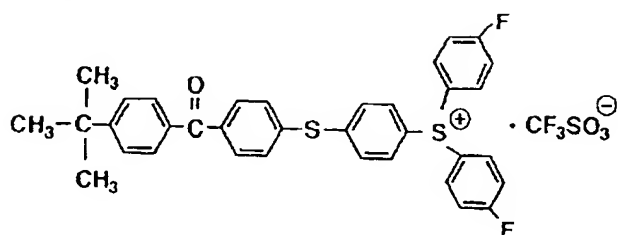


[0043]

[化 20]

[0043]

[Chemical Formula 20]

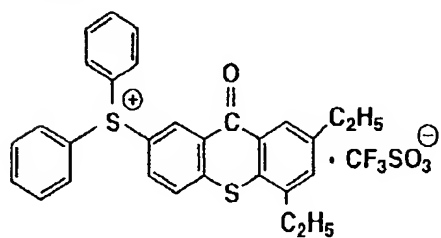


[0044]

[化 21]

[0044]

[Chemical Formula 21]

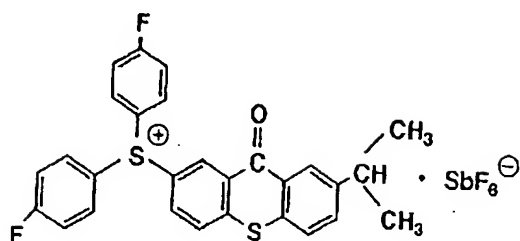


[0045]

[化 22]

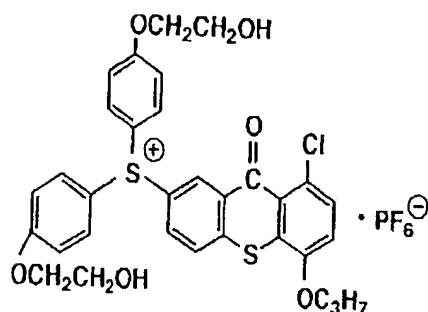
[0045]

[Chemical Formula 22]



【0046】

【化 23】



【0047】

等を好ましいものとして挙げることができる。

これらオニウム塩類の添加量は、共重合体 100 重量部に対して 0.001~30 重量部、好ましくは 0.01~10 重量部である。

添加量が 0.001 重量部より少ないと露光によって発生する酸の量が少ないため、フェノール化合物とメラミン類の架橋が十分進まず、現像後の残膜率、パターン耐熱性、耐薬品性が低下する。

また、添加量が 30 重量部を超えると、感度の低下を招く。

【0048】

本発明の組成物においては、主として耐熱性や密着性の向上を計る目的で、共重合体以外のエポキシ基を分子内に 2 個以上含有する化合物を配合することができる。

エポキシ基を分子内に 2 個以上含有する化合物としては、例えば、油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 1001、1002、1003、1004 等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エピコート 807(油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂)エピコート 152、154(油化シェルエポキシ(株)製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、EOCN-102、103S、104S、1020、1025、1027(日本化薬(株)製、クレゾールノボラック型

【0046】

[Chemical Formula 23]

【0047】

Such as it is listed as desirable ones.

addition quantity of these onium salts is 0.001 - 30 parts by weight, preferably 0.01~10parts by weight vis-a-vis copolymer 100parts by weight .

When addition quantity is less than 0.001 parts by weight, because quantity of the acid which occurs with exposure is small, crosslinking of phenol compound and melamine does not advance fully, heat resistance, chemical resistance of residual film ratio, pattern afterdeveloping decreases.

In addition, when addition quantity exceeds 30 parts by weight, decrease of sensitivity is caused.

【0048】

Regarding composition of this invention, with objective which assures the improvement of heat resistance and adhesion mainly, epoxy group other than copolymer 2 or more compound which is contained can be combined in the intramolecular .

Proverb, Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make, Epikote 1001, 1002, 1003, 1004 or other bisphenol A type epoxy resin, Epikote 807 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make, bisphenol F type epoxy resin) Epikote 152, 154 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make, phenol novolac type epoxy resin), EOCN-102, 103 S, 104S, 1020, 1025, 1027 (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make, cresol novolac type epoxy resin), Epolite 100MF (Kyoeisha Chemical Co. Ltd. (DB

エポキシ樹脂)、エポライト 100MF(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピオール TMP(日本油脂(株)製)などの脂肪族のポリグリシジルエーテル類等を挙げることができる。

これらエポキシ化合物の添加量は、通常、共重合体 100 重量部に対して 1~100 重量部、好ましくは 5~50 重量部である。

[0049]

また、本発明の組成物には基板との密着性を改良するための接着助剤を配合することもできる。

また、本発明の組成物には必要に応じて帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤なども配合することができる。

[0050]

本発明の組成物をシリコンウエハーなどの基板に塗布する方法としては、共重合体 I、フェノール性化合物、メラミン類、オニウム塩類および各種配合剤の所定量を、例えば、固形分濃度が 20~40 重量%となるように溶剤に溶解させ、0.2  $\mu$ m 程度のフィルターでろ過した後、これをスピコート、ロール塗布などにより塗布する方法が挙げられる。

この際に用いられる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類を用いることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは混合して用いることができる。

さらに必要に応じてベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメ

69-145-1389 ) make), can list polyglycidyl ether of Epiol TMP (NOF Corporation (DB 69-055-2575 ) make) or other aliphatic etc 2 or more the epoxy group as compound which is contained in intramolecular .

addition quantity of these epoxy compound is 1 - 100 parts by weight , preferably 5~50parts by weight usually, vis-a-vis the copolymer 100parts by weight .

[0049]

In addition, is possible also fact that adhesion aid in order to improve adhesion of substrate is combined to composition of this invention .

In addition, it can combine also according to need antistatic agent , storage stabilizer , antihalation agent , foam inhibitor etc in composition of the this invention .

[0050]

composition of this invention as method which application is done in the silicon wafer or other group sheet , predetermined amount of copolymer I, phenolic compound , melamine , onium salts and various additive , in order for for example solid component concentration to become 20 - 40 weight % , melting in solvent , filtration after doing, this you can list method which application it does with filter of 0.2;  $\mu$ m extent with spin coating , roll coating etc.

ethylene glycol monomethyl ether , ethyleneglycol monoethyl ether or other glycol ether , methyl cellosolve acetate , ethyl cellosolve acetate or other ethyleneglycol alkyl ether acetate , diethylene glycol monomethyl ether , diethylene glycol dimethyl ether , diethylene glycol monoethyl ether , diethylene glycol diethyl ether or other diethylene glycol alkyl ethers , propylene glycol methyl ether acetate , propylene glycol ethyl ether acetate , propylene glycol propyl ether acetate or other propylene glycol alkyl ether acetate and toluene , xylene or other aromatic hydrocarbons , methylethyl ketone , cyclohexanone , 2- heptanone , methyl isobutyl ketone or other ketones , 2- hydroxy methyl propionate , ethyl 2-hydroxypropanoate , 3- methyl -3- methoxybutyl acetate or other esters can be used as solvent which is used this occasion.

Or mixing with alone , you can use these solvent .

Furthermore also to add according to need benzyl ethyl ether , di hexyl ether , diethylene glycol monomethyl ether ,

チルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノールベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。

## 【0051】

本発明の組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ水、エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの第一級アミン類、ジエチルアミン、*ジ*-*n* プロピルアミンなどの第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第三級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの第四級アンモニウム塩またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-(4,3,0)-5-ノナンなどの環状アミン類を溶解してなるアルカリ水溶液が使用される。

また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

## 【0052】

本発明の組成物をネガレジストとして使用する場合、シリコン基板に本発明の組成物を 1~5  $\mu$  m の膜厚になるようにスピコートし、70~100 deg C で数分間ホットプレート上でプレバークし、次いで露光装置で露光させ、90~150 deg C で数分間ホットプレート上でポストバークを行なった。

0.1~3%の濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 20~40 deg C、1 分間現像した。

水でリンスし、乾燥してシリコン基板上にパターンを形成する。

## 【0053】

## 【実施例】

以下、本発明を合成例および実施例に分けて説明するが、本発明はこれらの合成例および実施例に何ら制約されるものではない。

diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol mono butyl ether, isophorone, caproic acid, caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, diethyl maleate,  $\gamma$ -butyrolactone, propylene carbonate, phenyl cellosolve acetate, carbitol acetate or other high boiling point solvent it is possible.

## 【0051】

As developer of composition of this invention, for example sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, meta sodium silicate, ammonia water or other inorganic alkali water, ethylamine, *n*-propyl amine or other primary amines, diethylamine, di-*n*propyl amine or other secondary amines, triethylamine, methyl diethylamine or other tertiary amines, dimethyl ethanolamine, triethanolamine or other alcohol amines, tetramethyl ammonium hydroxide, tetraethyl ammonium hydroxide, choline or other quaternary ammonium salt or pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo (5, 4 and 0) - 7-undecene, 1, 5-diazabicyclo - (4, 3 and 0) - 5-nonane or other cyclic amine melting type, aqueous alkali solution which becomes is used.

In addition, suitable amount adding water soluble organic solvent, for example methanol, ethanol or other alcohols and boundary surfactant, is possible also fact that you use to said developer.

## 【0052】

When composition of this invention you use, as negative resist in order to become film thickness of 1 - 5  $\mu$  m, spin coating it did composition of this invention in silicon substrate, with 70 - 100 deg C prebake did on several minutes hot plate, exposed next with exposure apparatus, with 90 - 150 deg C did postbake on several minutes hot plate.

20 - 40 deg C, 1 minute you developed with tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution of 0.1 - 3% concentration.

rinse it does with water, dries and forms pattern on the silicon substrate.

## 【0053】

## [Working Example(s)]

Below, dividing this invention into synthesis example and Working Example, you explain, but this invention is not something which what constraint is done in these synthesis

## (共重合体(A)の合成例)

## 合成例 1

セパラブルフラスコに、ブタジエン 1.0g、スチレン 10g、メタクリル酸 20g、ジシクロペンタニルメタクリレート 29g、グリシジルメタクリレート 40g、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル 4g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 300g を仕込み、30 分間窒素でパージした後、加熱し、80 deg C に保ちながら 3 時間重合反応を行ない、次に反応液をメタノール 10 リットル中に添加し得られた沈殿物をメタノールで十分に洗浄した。

50 deg C で減圧乾燥し、白色樹脂粉末である共重合体(A-1)を得た。

この共重合体(A-1)の重量平均分子量は  $2.11 \times 10^4$  であった。

[0054]

## 合成例 2

セパラブルフラスコに、ブタジエン 5g、スチレン 10g、メタクリル酸 20g、ジシクロペンタニルメタクリレート 25g、グリシジルメタクリレート 40g、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル 4g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 300g を仕込み、30 分間窒素でパージした後、加熱し、80 deg C に保ちながら 4 時間重合反応を行ない、次に、反応液をメタノール 10 リットル中に添加し得られた沈殿物をメタノールで十分に洗浄した。

50 deg C で減圧乾燥し白色樹脂粉末である共重合体(A-2)を得た。

この共重合体(A-2)の重量平均分子量は、 $1.51 \times 10^4$  であった。

[0055]

## 合成例 3

セパラブルフラスコにブタジエン 5g、スチレン 5g、メタクリル酸 16g、ジシクロペンタニルメタクリレート 34g、グリシジルメタクリレート 40g、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル 4g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 200g を仕込み、30 分間窒素でパージした後、加熱し 80 deg C に保ちながら 4 時間重合反応を行ない、次に反応液をメタノール 10 リットル中に添加し、得られた沈殿物をメタノールで十分に洗浄した。

50 deg C で減圧乾燥し白色樹脂粉末である共重合体(A-3)を得た。

この共重合体(A-3)の重量平均分子量は  $1.73 \times$

example or Working Example .

(synthesis example of copolymer (A ))

## synthesis example 1

While in separable flask , butadiene 1.0g, styrene 10g, methacrylic acid 20g, dicyclo pentanyl methacrylate 29g, glycidyl methacrylate 40g, N, N'-azobisisobutyronitrile 4g, [jiechirenguriirujimechirueeteru ] inserting 300 g, purge afterdoing, heating with 30 min nitrogen , maintaining at 80 deg C it did 3 hours polymerization reaction ,next added reaction mixture in methanol 10liter and with methanol it washed the precipitate which is acquired in fully .

reduced pressure drying it did with 50 deg C, it acquired copolymer (A-1 ) which is a white resin powder .

weight average molecular weight of this copolymer (A-1 ) was  $2.11 \times 10^4$  .

[0054]

## synthesis example 2

While inserting butadiene 5g, styrene 10g, methacrylic acid 20g, dicyclo pentanyl methacrylate 25g, glycidyl methacrylate 40g, N, N'-azobisisobutyronitrile 4g, diethylene glycol dimethyl ether 300g in separable flask , purge after doing, heatingwith 30 min nitrogen , maintaining at 80 deg C it did 4 hours polymerization reaction , next, [metaanoru ] added reaction mixture in 10 liter and with methanol it washed precipitate which isacquired in fully .

reduced pressure drying it did with 50 deg C and it acquired copolymer (A-2 ) which is a white resin powder .

weight average molecular weight of this copolymer (A-2 ) was  $1.51 \times 10^4$  .

[0055]

## synthesis example 3

While inserting butadiene 5g, styrene 5g, methacrylic acid 16g, dicyclo pentanyl methacrylate 34g, glycidyl methacrylate 40g, N, N'-azobisisobutyronitrile 4g, diethylene glycol dimethyl ether 200g in separable flask , purge after doing, heatingwith 30 min nitrogen and maintaining at 80 deg C it did 4 hours polymerization reaction , next added reaction mixture in methanol 10liter , with methanol it washed precipitate which isacquired in fully .

reduced pressure drying it did with 50 deg C and it acquired copolymer (A-3 ) which is a white resin powder .

weight average molecular weight of this copolymer (A-3 )

10<sup>4</sup> であった。

【0056】

(オニウム塩類(C)の合成例)

合成例 4

2,4-ジエチルチオキサントン 38.4 部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド 23.8 部、無水酢酸 100 部及びメタンスルホン酸 398 部を仕込み、25 deg C で攪拌しながら約 8 時間反応を行ない、次いで、この反応混合物を NaSbF<sub>6</sub> の水溶液 619.9 部(水 582.8 部に NaSbF<sub>6</sub> 37.1 部を溶解したもの)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過、水及びエチルエールで洗浄した。

黄色の固体が 93 部得られた。

生成物の融点は 81.1~87.9 deg C で元素分析値は次のとおりであった。

was 1.73 X 10<sup>4</sup>.

【0056】

(synthesis example of onium salts (C))

synthesis example 4

While 2 and 4 -diethyl thioxanthone 38.4 part , 4, 4'-difluoro biphenyl sulfoxide 23.8 part , acetic anhydride 100 parts and inserting methane sulfonic acid 398 section, agitating with 25 deg C approximately 8 -hour it reacted, next, dripped this reaction mixture to aqueous solution 619.9 part (Those which melt NaSbF<sub>6</sub> 37.1 part in water 582.8 part . ) of NaSbF<sub>6</sub> little by little, it filtered solid of yellow which was precipitated, washed with water and ethyl L. .

solid of yellow acquired 93 sections.

As for melting point of product as for elemental analysis values as follows was with 81.1 - 87.9 deg C.

元素	実測値(重量%)		計算値(重量%)	
element	actual measured value (weight% )		calculated value (weight% )	
炭素		48. 10	48. 02	
carbon		48. 10	48. 02	
水素		3. 25	3. 20	
hydrogen		3. 25	3. 20	
イオウ		8. 89	8. 84	
sulfur		8. 89	8. 84	
アンチモン		16. 71	16. 78	
antimony		16. 71	16. 78	
フッ素		20. 99	20. 95	
fluorine		20. 99	20. 95	

この製造方法に基づいて、構造式

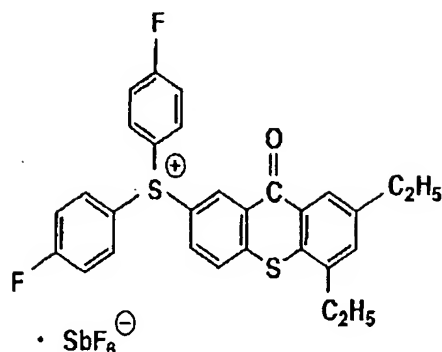
On basis of this manufacturing method , structural formula

【0057】

【0057】

【化 24】

[Chemical Formula 24]



【0058】

のスルホニウム塩(D-1)を得た。

【0059】

合成例 5

2,4-ジエチルチオキサントン 38.4 部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド 23.8 部、無水酢酸 100 部及びトリフルオロメタンスルホン酸 400 部を仕込み、25 deg C で攪拌しながら約 8 時間反応を行ない、次いで、この反応混合物に水 1000 部及びプロピレンカーボネート 500 部を仕込み、1 時間攪拌後、有機層を水で十分に洗浄し、プロピレンカーボネートを減圧留去し、黄色の固体 63 部を得た。

生成物の融点は 72~80 deg C で元素分析値は次のとおりであった。

元素 実測値(重量%) 計算値(重量%)

炭素 56.46 56.48

水素 3.60 3.62

【0058】

sulfonium salt (D-1 ) was acquired.

【0059】

synthesis example 5

While 2 and 4 -diethyl thioxanthone 38.4 part , 4, 4'-difluoro biphenyl sulfoxide 23.8 part , acetic anhydride 100 parts and inserting trifluoromethanesulfonic acid 400 section, agitating with 25 deg C approximately 8 -hour it reacted, next, inserted water 1000 section and propylene carbonate 500 section in this reaction mixture , with water washed 1 hour after stirring , organic layer in fully , vacuum distillation did propylene carbonate , acquired solid 63 section of yellow .

As for melting point of product as for elemental analysis values as follows was with 72- 80 deg C.

element actual measured value (weight % ) calculated value (weight % )

carbon 56.46 56.48

hydrogen 3.60 3.62

イオウ	15. 07	15. 04
sulfur	15. 07	15. 04
フッ素	14. 83	14. 85
fluorine	14. 83	14. 85

この製造方法に基づいて、構造式

On basis of this manufacturing method , structural formula

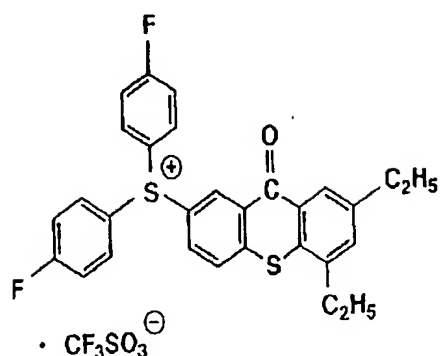
【0060】

【0060】

【化 25】

【Chemical Formula 25】





【0061】

のスルホニウム塩(D-2)を得た。

## 合成例 6

メタンスルホン酸 161.7 部に五酸化リン 16.2 部を完全に溶解し、これにジフェニルスルフィド 18.6 部と安息香酸 12.2 部を仕込み、80 deg C で 1 時間反応を行ない、液体クロマトグラフィーにより反応が終了したことを確認した。

反応液を 20% 水酸化カリウム水溶液 1000 部に滴下し析出した結晶をろ過、乾燥、エタノールで再結晶し 4-ベンゾイル-ジフェニルスルフィド 20.3 部を得た。

生成物の融点は 69~70 deg C であった。

次に、4-ベンゾイル-ジフェニルスルフィド 14.5 部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルフォキシド 11.9 部、五酸化リン 19.9 部及びメタンスルホン酸 199 部を仕込み 80 deg C に加熱し、3 時間反応を行ない、次いで反応液を 6% NaPF<sub>6</sub> 水溶液 140 部に滴下し、析出した白色の結晶をろ過、乾燥し、下記構造式の生成物 23 部を得た。

生成物の融点は、131~139 deg C であった。

生成物の元素分析は、以下の様であった。

[0061]

sulfonium salt (D-2) was acquired.

## synthesis example 6

It melted phosphorus pentoxide 16.2 part in methane sulfonic acid 161.7 part completely, inserted diphenylsulfide 18.6 part and benzoic acid 12.2 part in this, did 1 hour reaction with 80 deg C, it verified that reaction ends with liquid chromatography.

reaction mixture was dripped to 20% potassium hydroxide aqueous solution 1000 section and crystal which was precipitated recrystallization was done with filtration, drying and ethanol and 4-benzoyl - [jifenirufido] 20.3 part were acquired.

melting point of product was 69 - 70 deg C.

Next, 4-benzoyl -diphenylsulfide 14.5 part, 4,4'-difluoro biphenyl sulfoxide 11.9 part, phosphorus pentoxide 19.9 part and you inserted methane sulfonic acid 199 section and heated to 80 deg C, did 3 hours reactions, dripped reaction mixture to 6% NaPF<sub>6</sub> aqueous solution 140 section next, filtration, you dried crystal of white which was precipitated, acquired product 23 section of below-mentioned structural formula.

melting point of product was 131 - 139 deg C.

elemental analysis of product seemed like below.

元素		測定値 (wt%)		計算値 (wt%)	
element		measured value (wt%)		calculated value (wt%)	
	C	56.72		56.71	
	C	56.72		56.71	
	H	3.24		3.22	

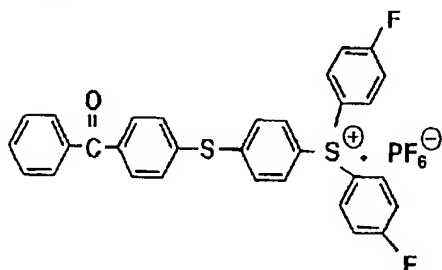
	H	3. 24		3. 22	
	S	9. 79		9. 77	
	S	9. 79		9. 77	
	P	4. 75		4. 72	
	P	4. 75		4. 72	
	F	23. 17		23. 15	
	F	23. 17		23. 15	

【0062】

【0062】

【化 26】

【Chemical Formula 26】



【0063】

【0063】

合成例 7

synthesis example 7

合成例 6 と同様にして p-ターシャリーブチル安息香酸とジフェニルスルフィドとを反応させ 4-(p-ターシャリーブチルベンゾイル)-ジフェニルスルフィドを得た。

p- tertiary butyl benzoic acid and diphenylsulfide reacting to similar to synthesis example 6, 4 - (p- tertiary butyl benzoyl ) itacquired -diphenylsulfide .

次に 4-(p-ターシャリーブチルベンゾイル)-ジフェニルスルフィド 15 部、4,4'-ジフルオロスルホキシド 10.3 部、メタンスルホン酸 52.5 部及び無水酢酸 7.5 部を仕込み、40 deg C で 5 時間反応を行ない、次いで反応液を 10%KSbF<sub>6</sub> 水溶液 125 部に滴下し析出した白色の結晶を口過、乾燥し、下記構造式の生成物 35.5 部を得た。

4 - (p- tertiary butyl benzoyl ) -diphenylsulfide 15 section, 4 and 4 '-difluoro sulfoxide 10.3 part , methane sulfonic acid 52.5 part and acetic anhydride 7.5 part were insertednext, 5 hours reactions were done with 40 deg C, reaction mixture was drippedto 10% KSbF<sub>6</sub> aqueous solution 125 section next and crystal of white which wasprecipitated filtration , was dried, product 35.5 part of below-mentioned structural formula was acquired.

生成物の融点は 91~92.5 deg C であった。

melting point of product was 91 - 92.5 deg C.

生成物の元素分析は、以下の様であった。

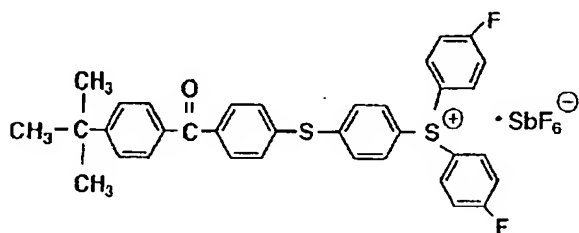
elemental analysis of product seemed like below.

元素	測定値 (wt%)	計算値 (wt%)
element	measured value (wt% )	calculated value (wt% )
C	52. 33	52. 32

	C	52.33		52.32	
	H	3.63		3.64	
	H	3.63		3.64	
	S	7.96		7.98	
	S	7.96		7.98	
	Sb	15.13		15.15	
	Sb	15.13		15.15	
	F	18.89		18.92	
	F	18.89		18.92	

【0064】

【0064】



【化 27】

[Chemical Formula 27]

【0065】

実施例 1~6、比較例 1、2

表 1 にしたがって各成分を配合し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、本発明の組成物を調整した。

各組成物をシリコン基板に 2.0 μm の膜厚になるようにスピコートし、90 deg C で 2 分間ホットプレート上でプレバークした。

次いで、ネガフィルムを塗膜上に置いて露光装置を用いて紫外線を 400 mJ/cm<sup>2</sup> 照射した後、100 deg C で 2 分間ホットプレート上で加熱硬化を行なった。

表 1 に示した濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 25 deg C、1 分間現像した。

水で洗浄し、乾燥してシリコン基板上にパターン

【0065】

Working Example 1~6, Comparative Example 1, 2

Following to Table 1, it combined each component, filtration did with the membrane filter of hole diameter 0.2 μm, adjusted composition of this invention.

In order in silicon substrate to become film thickness of 2.0 μm, spin coating it did each composition, with 90 deg C prebake did on 2 min hot plate.

Next, putting negative film on coating, 400 mJ/cm<sup>2</sup> after irradiating the ultraviolet light, with 100 deg C it did thermosetting on 2 min hot plate making use of the exposure apparatus.

25 deg C, 1 minute you developed with tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution of concentration which is shown in Table 1.

You washed with water, dried and you acquired test piece

を形成した試験片を得た。

この試験片を用いて下記に示した性能評価を行った。

現像性:現像後のライン部分を表面荒れや、スペース部分の現像残りの有無を調べた。

パターン形状:試験片のレジストパターンの断面形状を調べ、断面形状の良否を判定した。

○・・・断面形状が正方形又は直方形となり良好であった。

×・・・断面形状が上記以外となり良好でなかった。

耐熱性:試験片をホットプレートで 10 deg C 刻みに 5 分間加熱し、レジストパターンが熱変形を起こす温度を調べた。

180 deg C 以上を○

170~140 deg C を△、140 deg C 以下を×とした。

残膜率:(現像後の膜厚/初期膜厚)×100 を求め 90 以上を○、89 以下を×とした。

【0066】

【表 1】

表 1-1

実施例

1 2 3 4 5 6

合成例 1 で得た共重合体(A-1) 100 100

合成例 2 で得た共重合体(A-2) 100 100

合成例 3 で得た共重合体(A-3) 100 100

1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン 100 100 100

ビスフェノール A 100 100 100

サイメル 300 \*3 20 20 20

サイメル 370 \*4 20 20 20

合成例 4 で得たオニウム塩(D-1) 3 3

合成例 5 で得たオニウム塩(D-2) 2 2

which formed pattern on silicon substrate.

performance evaluation which is shown on description below making use of this test piece was done.

line part amount after developing behavior : developing presence or absence of developing residue of the surface roughening and space portion was inspected.

cross section shape of resist pattern of pattern : test piece was inspected, quality of the cross section shape was decided.

○ \* cross section shape square or became direct square and it was satisfactory.

X \*\*\* cross section shape was other than description above and it was not satisfactory.

heat resistance : test piece with hot plate 5 min was heated in 10 deg C marks, the temperature where resist pattern causes heat deformation was inspected.

180 deg C or greater ○

170 - 140 deg C \*, 140 deg C or less were designated as X.

residual film ratio : (film thickness / initial stage film thickness after developing) X 100 was sought and 90 or more ○ and 89 or less was designated as X.

【0066】

[Table 1]

Table 1 -1

Working Example

12,345 6

copolymer which is acquired with synthesis example 1 (A-1) 100 100

copolymer which is acquired with synthesis example 2 (A-2) 100 100

copolymer which is acquired with synthesis example 3 (A-3) 100 100

1, 1 and 1 -tri (p- hydroxyphenyl ) ethane 100 100 100

bisphenol A 100 100 100

Cymel 300 \*3 20 20 20

Cymel 370 \*4 20 20 20

onium salt which is acquired with synthesis example 4 (D-1) 3 3

onium salt which is acquired with synthesis example 5 (D-2) 2 2

合成例 6 で得たオニウム塩(D-3) 3

onium salt which is acquired with synthesis example 6 (D-3 )  
3

合成例 7 で得たオニウム塩(D-4) 3

onium salt which is acquired with synthesis example 7 (D-4 )  
3

ジエチレングリールジメチルエーテル

[jichirenguriirujimechirueeteru ]

現像液濃度 0.24 0.24 0.24 0.24 0.30 0.30

developer concentration 0.24 0.24 0.24 0.24 0.30 0.30

現像性 良好 良好 良好 良好 良好 良好

developing behavior satisfactory satisfactory satisfactory  
satisfactory satisfactorysatisfactory

パターン形状 ○ ○ ○ ○ ○ ○

pattern \* \* \* \* \*

耐熱性 ○ ○ ○ ○ ○ ○

heat resistance \* \* \* \* \*

残膜率 ○ ○ ○ ○ ○ ○

residual film ratio \* \* \* \* \*

表 1 - 2

	<sup>*1</sup> 1	<sup>*2</sup> 2
合成例 1 で得た共重合体 (A-1)		
合成例 2 で得た共重合体 (A-2)		
合成例 3 で得た共重合体 (A-3)		
1,1,1-トリ (p-ヒドロキシフェニル) エタン		
ビスフェノールA		
サイメル 300 * 3		
サイメル 370 * 4		
合成例 4 で得たオニウム塩 (D-1)		
合成例 5 で得たオニウム塩 (D-2)		
合成例 6 で得たオニウム塩 (D-3)		
合成例 7 で得たオニウム塩 (D-4)		
ジエチレングリールジメチルエーテル		
現像液濃度	2.38	2.38
現像性	良好	良好
パターン形状	×	×
耐熱性	×	×
残膜率	×	×

【0067】

注) \*1 :東京応化工業(株)製、OFPR-800(ポジ型レジスト)を用いて評価を行なった。

\*2 :東京応化工業(株)製、OFPR-5000(ポジ型レジスト)を用いて評価を行なった。

\*3 サイメル 300:三井サイアナミッド(株)製、メラミン樹脂

【0067】

evaluation was done Note: \*1 :Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd. (DB 69-062-0380 ) make, making use of OFPR-800 (positive resist ).

\* evaluation was done 2:Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd. (DB 69-062-0380 ) make, making use of OFPR-5000 (positive resist ).

\* 3 Cymel 300:Mitsui Cyanamid KK make, melamine resin

\*4 サイメル 370:三井サイアナミッド(株)製、メラミン樹脂

【0068】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の組成物は、残膜率、パターン形状に優れ、硬化物は耐熱性に優れている。

【0069】

【発明の効果】

残膜率、耐熱性に優れた樹脂組成物及びその硬化物を得ることができる。

\* 4 Cymel 370:Mitsui Cyanamid KK make, melamine resin

[0068]

As been clear from result of Table 1 , composition of this invention issuperior in residual film ratio , pattern , cured product is superior in heat resistance .

[0069]

[Effects of the Invention]

resin composition and its cured product which are superior in residual film ratio , heat resistance can beacquired.